

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—116759

⑬ Int. Cl.³

C 09 D 5/00

C 08 F 2/00

2/22

C 09 D 3/727

5/02

識別記号

1 0 5

1 0 1

庁内整理番号

7455—4 J

6505—4 J

6505—4 J

7455—4 J

7455—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)9月12日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ コテ塗り用塗装組成物

⑯ 特 願 昭55—20328

⑰ 出 願 昭55(1980)2月20日

⑱ 発 明 者 森田英夫

新井市経塚町6番8号

⑲ 発 明 者 風呂本満

新井市諏訪町2丁目1—14

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

堺市鉄砲町1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

コテ塗り用塗装組成物

2. 特許請求の範囲

ビニル系単量体を二以上の多段階で乳化重合せしめるに際して各段階で単量体を添加して前段階までに得られた水性エマルジョンの存在下で乳化重合せしめ、第一段階又は第一段階とそれに引続く任意の中間段階での乳化重合で形成される重合体はガラス転移温度が -20°C 以下でその割合は50～97重量部であり、且つ最終段階又は最終段階とそれに先行する任意の中間段階での乳化重合で形成される重合体はガラス転移温度が $+20^{\circ}\text{C}$ 以上でその割合は50～3重量部である様にして得られた平均粒子径 $0.02\sim 0.1$ ミクロンで常温成膜性の多段重合体エマルジョン及び骨材から成ることを特徴とするコテ塗り用塗装組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明はビニル系単量体の多段階乳化重合に

より得られる多層構造重合体エマルジョンと骨材とから成る新規なコテ塗り用塗装組成物に関する。

従来所謂「洗い出し塗装」効果を發揮する塗装組成物として合成樹脂の水分散液に高分子保護コロイドなどの増粘剤や骨材として砕石などを加えて成るコテ塗り用塗装組成物が提案されている(特公昭44—27147号及び特公昭49—3825号公報参照)。しかしながらこれらは下地(コンクリート、モルタル、木など)への接着性を向上させるため粘着性を有する樹脂組成にしているので、必然的に耐汚染性が劣り且つコテへの付着が著しいためコテばなれが非常に悪いこと、又水溶性高分子保護コロイドを使用しているため耐水性が劣るという様な種類の欠点がある。

本発明者らはこれらの欠点を改良するために鋭意検討の結果、ビニル系単量体の多段階乳化重合により得られる多層構造重合体エマルジョンと骨材とから成る塗装組成物が従来の重合体

エマルジョンと骨材とから成る塗装組成物に較べて同一単量体組成から成るエマルジョンでも、接着性、耐汚染性及び作業性更に発色性などが非常に優れていることを発見し本発明に到達した。

即ち、本発明はビニル系単量体を二以上の多段階で乳化重合せしめるに際して各段階で単量体を添加して前段階までに得られた水性エマルジョンの存在下で乳化重合せしめ、第一段階又は第一段階とそれに引続く任意の中間段階での乳化重合で形成される重合体はガラス転移温度が -20°C 以下でその割合は50～97重量部であり、且つ最終段階又は最終段階とそれに先行する任意の中間段階での乳化重合で形成される重合体はガラス転移温度が $+20^{\circ}\text{C}$ 以上でその割合は50～3重量部である様にして得られた平均粒子径 $0.02\sim0.1$ ミクロンで常温成膜性の多段重合体エマルジョン及び骨材から成ることを特徴とするコテ塗り用塗装組成物を提供するのである。

— 3 —

してもよいが、本質的に新しい追加の異なる粒子を形成させないために、追加の乳化剤は普通使用されない。

かくして得られる本発明の重合体エマルジョンはこれが上記の如き多層構造を有するものと仮定すれば核層としてガラス転移温度が -20°C 以下のビニル系重合体50～97重量部及び外殻層としてガラス転移温度が $+20^{\circ}\text{C}$ 以上のビニル系重合体50～3重量部から成る平均粒子径 $0.02\sim0.1$ ミクロンの常温成膜性の多層構造重合体エマルジョンである。又3層以上の重合体エマルジョンの場合は核層につづく中間層を形成するガラス転移温度が -20°C 以下の重合体は前記の核層50～97重量部に、そして外殻層につづく中間層を形成するガラス転移温度が $+20^{\circ}\text{C}$ 以上の重合体は前記の外殻層50～3重量部に共に含まれる。本発明の重合体を形成するビニル系単量体としては(1)メタアクリル酸エステル、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、

— 5 —

本発明で使用する多段重合体エマルジョンは重合体が多層構造を形成しているものと推定される。即ち、第一段階で形成された重合体が核層となり、その上に中間段階(三段以上の多段階の場合)で形成される重合体が重なり、最終段階で形成される重合体が外殻層を形成しているものと推定される。この際、整然とした多層構造を形成するかどうかは明らかでないが、少なくとも前段階で形成された重合体に次の段階で形成される重合体が結合するか、又は密に会合される様にする。

そこで本発明に使用する多段重合体エマルジョンを調製するに当つては核層を形成すべき第一段階のビニル系単量体を過酸化触媒の存在下で乳化重合する際、乳化剤が生成する重合体エマルジョン粒子にすべて吸着された状態となり、その外側の層を形成すべきビニル系単量体が添加されても新しいエマルジョン粒子が生成しない様な条件下で重合させることが望ましい。

従つて各段階の間に追加の重合開始剤を添加

— 4 —

メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、(2)メタアクリル酸、アクリル酸、メタアクリル酸グリシジルなどのアクリル系単量体が適当であり、その他前記(1)及び(2)のアクリル系単量体と共重合し得る単量体、例えばスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルを使用してもよい。

本発明の重合体エマルジョンを形成する際核層(及びこれにつづく中間層)を形成するガラス転移温度が -20°C 以下のビニル系重合体の割合は50～97重量部であることが必要である。即ち、50重量部以下では下地への接着性が劣り、又97重量部以上では耐汚染性が劣る。ガラス転移温度 -20°C 以下の重合体を形成する代表的単量体としてはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシルなどのアクリル系単量体があげられる。一方外殻層(及びこれに先行する中間層)を形成するガラス転移温度が 20°C 以上のビニル系重合体の割合は50～3重量部であることが必要であ

— 6 —

る。即ち、3重量部以下では耐汚染性が劣り、又50重量部以上では接着性が劣る。ガラス転移温度が+20℃以上の重合体を形成する代表的単量体としてはメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸、アクリル酸、メタアクリル酸グリシジルなどのアクリル系単量体及び、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレンなどがあげられる。

上記重合体エマルジョンを常温成膜させるためには、必要に応じて成膜助剤、例えばジエテングリコール α -ブチルアセテート、エテングリコール α -ブチルエーテルアセテート、テキサノールなどを該エマルジョン100重量部に対して5~25重量部添加してもよい。常温成膜とは2℃以上の温度で成膜することを意味する。

本発明の多段重合体エマルジョンを調製するに当つては、中間段階に於いて、ガラス転移温度が-20℃と+20℃との間になる重合体を必要に応じて含ませてもよいが、その割合は本

- 7 -

感が失われるため実用性がなくなるため何れも好ましくない。尚二種類以上の多段重合体エマルジョン同志を適当にブレンドしたものに骨材を配合しても何らさしつかえない。

本発明のコテ塗り用塗装組成物の施工に当つては本発明の塗装組成物の内常温成膜性の多段重合体エマルジョンだけを下地に直接コテ塗装して乾燥後本発明の塗装組成物をコテ塗装しても何らさしつかえない。又特に下地が壁である場合には、該エマルジョンに前記の成膜助剤を所定量添加すれば、骨材の内天然石の大きさ1分目フルイ不通過、5分目フルイ通過のものについても十分コテで塗装可能であるが、必要に応じて溶剤例えばキシロール、酢酸ブチルなどを該エマルジョン100重量部に対し5~25部又は少量の高分子保護コロイド(例えばポリエチレンオキサイド系)を該エマルジョン100重量部に対して1部程度添加し増粘してもよい。

以下に本発明の塗装組成物の特徴をあげる。

(1) 同一のガラス転移温度の共重合体と較べ本

発明のエマルジョンの目的とする性能を阻害しない程度とすることが必要である。

本発明の組成物に配合される骨材は吸水性が比較的少ないものが望ましく、例えば天然石、砂、プラスチックビーズなどがあげられる。天然石は砂利として海砂、砕石として石灰岩系のもので、大きさはいずれも5分目フルイ不通過、5分目フルイ通過の単独又は混合物が望ましい。砂は鳥取砂などで大きさは約20~200メッシュのものが望ましい。プラスチックビーズは塩化ビニル樹脂、スチレン系樹脂などが望ましい。

本発明の塗装組成物をつくるに当つては骨材1000重量部に対して上記多段重合体エマルジョン100~500重量部(約45重量%濃度のものとして)、望ましくは150~400重量部を配合するのがよい。即ち、該エマルジョン100重量部以下では下地(コンクリート、モルタル、木などの床、壁、天井など)に対する接着性が低下し、一方該エマルジョン500重量部以上ではコテ塗り時の作業性が低下し、且つ骨材の美

- 8 -

発明の多層構造重合体はガラス転移温度の高い重合体の比率を大きくすることができるので粘着性が少なく耐汚染性及びコテ塗装時の作業性が非常に優れており、又本発明の重合体の皮膜は弾性を有するため床に塗装した場合はソフトで歩行感がよい。

- (2) (1)の特徴を有しつつ下地への接着性が良好である。
- (3) 重合体の平均粒子径が小さいため骨材を混合した場合骨材が白くならず、且つ塗装乾燥後の骨材の色相が非常に鮮明で美感に富む。従つて所謂発色性が非常に優れると共に乾燥性が優れる。
- (4) エマルジョンは重合体の外殻層がガラス転移温度の高い重合体なので耐水性が優れる。
- (5) 耐候性が優れる。
- (6) 耐洗着回復性が優れる。

尚、本発明の塗装組成物には添加剤として消泡剤、分散剤、防腐剤、防錆剤などを必要に応じて混合しても何らさしつかえない。

- 10 -

以下に製造例及び実施例をあげて説明する。
尚部数は重量部を、%は重量%を示す。

製造例-1

アクリル酸エチル 4.4 部、ドデシルベンゼン
スルホン酸ソーダ 1.2 部、過硫酸カリウム 0.1
部、水 55 部を通常の方法で乳化重合し、第 1
段階の水性重合体エマルジョンを得た。得られ
たエマルジョン（ガラス転移温度 - 22℃）に
アクリル酸エチル 24.3 部、アクリル酸 2-エ
チルヘキシル 10.4 部を約 75℃で 2 時間滴下
乳化重合し、第 2 段階の水性重合体エマルジ
ョン（ガラス転移温度 - 45℃）を得た。更に、
メタクリル酸メチル 4.4 部、メタクリル酸 0.2
部を約 75℃で 30 分滴下乳化重合することで、
第 3 段階の水性重合体（ガラス転移温度 104℃）
が生成し、最終的には固形分約 45%、粘度 1300
cps、平均粒子径 0.08 ミクロンの 2℃以上で
成膜する多段アクリル系重合体エマルジョンが
得られた。

製造例-2

- 11 -

- | | |
|---------------------------------------|-------|
| (3) ノニオン系界面活性剤
（日本油脂社製ノニオン N8210） | 0.6 部 |
| (4) アニオン系界面活性剤
（第一工業製薬社製エマルジツト 25） | 0.5 % |
| (5) テキサノール | 4.5 % |
| (6) 非シリコン系消泡剤
（サンプロ社製ノボル XZ） | 0.1 % |

上記 (1) ~ (6) の各成分を上記割合で配合してエ
マルジョン組成物をつくり、これを 300 部使用
した。

B. 骨材（染珪銀砂大きさ約 20~100 メツシュ）

1,000 部

A を B に混合した塗装組成物をスレート板に
直接コテ塗装した。

実施例-2

- | | |
|-------------------|-------|
| (1) 実施例-1 の A 組成物 | 200 部 |
| (2) 骨材 | |

$\left\{ \begin{array}{l} \text{江差砂利 2 分目 20 \%} \\ \text{鹿島砂利 1 分目 60 \%} \\ \text{7 厘目 20 \%} \end{array} \right\}$	1,000 %
---	---------

(1), (2) を混合して塗装組成物を得た。スレ-

- 13 -

アクリル酸エチル 4.4 部、ドデシルベンゼン
スルホン酸ソーダ 1.2 部、過硫酸カリウム 0.1
部、水 54.26 部を通常の方法で乳化重合し、第
1 段階の水性重合体エマルジョンを得た。得ら
れたエマルジョン（ガラス転移温度 - 22℃）
にアクリル酸エチル 24.4 部を約 75℃で 2 時
間滴下乳化重合し、第 2 段階の水性重合体エマ
ルジョン（ガラス転移温度 - 22℃）を得た。
更にメタアクリル酸メチル 13.2 部、メタアク
リル酸 0.44 部を約 75℃で 30 分間滴下乳
化重合することで第 3 段階の水性重合体（ガラ
ス転移温度 + 104℃）が生成し、最終的には固形
分約 45%、粘度 1,000 cps、平均粒子径 0.05
ミクロンの多段エマルジョンが得られた。

実施例-1

A. エマルジョン組成物

- | | |
|---------------------------------|--------|
| (1) 製造例-1 の多段アクリル系重合体
エマルジョン | 45.0 部 |
| (2) 製造例-2 の多段アクリル系重合体
エマルジョン | 45.0 % |

- 12 -

ト板にプライマーとして実施例-1 の A 組成物
の 2 倍水希釈液をハケで塗布して約 1 時間乾燥
後前記 (1), (2) の塗装組成物をコテ塗装した。

比較例-1

アクリル酸エチルとメタクリル酸メチルとメ
タクリル酸の 70 : 30 : 1 の割合のアクリル
系共重合体エマルジョン（高分子保護コロイド
増粘タイプ、濃度 45%）300 部に実施例-1
と同様の骨材を混合してスレート板に塗装した。

比較例-2

比較例-1 と同じアクリル系共重合体エマル
ジョン（45%）200 部に実施例-2 と同様の
骨材を混合して塗装組成物を得た。スレート板
にプライマーとして前記アクリル系共重合体エ
マルジョンの 2 倍水希釈液をハケで塗布して約
1 時間乾燥後前記塗装組成物をコテ塗装した。

前記実施例-1, 実施例-2, 比較例-1, 及
び比較例-2 の評価結果を表-1 に示した。

- 14 -

表 1

評 価	実施例-1	実施例-2	比較例-1	比較例-2
(注1) 耐 水 白 化 性	異常なし (白化せず)	異常なし (白化せず)	白 化 膨潤軟化	白 化 膨潤軟化
(注2) 作 業 性	コテ押え コテすべり	良 好 #	不 良 #	不 良 #
(注3) 接 着 強 度 (kg/cm ²)	6.2	5	2.4	1
(注4) 乾 燥 速 度 (分)	20	25	40	60
(注5) 粘 着 性	1時間放 置後ベタ つきなし	同 左	16時間放 置後ベタ つきあり	同 左
(注6) 発 色 性	良 好	良 好	やや不良	やや不良

(注1) 耐水白化性：塗装されたスレート板を室温72時間浸漬してその後の状態を観察した。

(注2) 作業性：塗装組成物をコテ塗装する際のコテへの付着状況からコテ押え及びコテすべりについでに感度を観察した。

(注3) 接着強度：塗装組成物をコテ塗装後室温7日間放置してから建材試験センター式引張強度測定器にて4cm×4cmの鉄製ディスクをエポキシ樹脂で接着し硬化後実測した。

(注4) 乾燥速度：塗装組成物をコテ塗装後室温放置し指触乾燥するまでの時間を実測した。

(注5) 粘着性：塗装組成物を室温で粘着性の状況を経過時間で指触にて粘着性を観察した。

(注6) 発色性：塗装組成物をコテにて混合する段階での骨材の色相及びコテ塗装仕上り後の骨材の色相に伴う美感を観察した。即ち、骨材の色相が鮮明で立体感がある場合を良好とし、若干でも骨材の色相が劣る場合はやや不良とした。

表1から本発明のコテ塗り用塗装組成物が従来タイプの組成物に比較して、特に耐水白化性、作業性、接着強度、乾燥性、耐汚染性に優れていることがわかる。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

代理人 古 谷 馨

— 15 —

— 16 —

手 続 補 正 書 (自発)

昭和55年12月2日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

通

1. 事件の表示

特願昭55-20328号

2. 発明の名称

コテ塗り用塗装組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(290)ダイセル化学工業株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389)弁理士 古 谷 馨

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書4頁下から2行「塗まじい」を「必要である」と訂正

(1) 同5頁2～3行「普通」を削除

(1) 同13頁3行「アニオン系界面活性剤」を「ノニオン系界面活性剤」と訂正

(1) 同13頁7行「ノブコルXZ」を「ノブコN X Z」と訂正

(1) 同13頁11行「染硯銀砂」を「染石見銀砂」と訂正

— 1 —

— 2 —

PAT-NO: JP356116759A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56116759 A
TITLE: COATING COMPOSITION FOR
TROWELING
PUBN-DATE: September 12, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORITA, HIDEO	
FUROMOTO, MITSURU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAICEL CHEM IND LTD	N/A

APPL-NO: JP55020328
APPL-DATE: February 20, 1980

INT-CL (IPC): C09D005/00 , C08F002/00 ,
C08F002/22 , C09D003/727 ,
C09D005/02

US-CL-CURRENT: 524/457

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled coating compsn. which has excellent workability during coating, good adhesiveness, weather resistance, etc. and can form a coating film having clear tint,

consisting of an emulsion obtd. by the multistage emulsion polymn. of a vinyl monomer and an aggregate.

CONSTITUTION: A vinyl monomer [e.g. (meth)arylic acid or (meth)acrylic ester] is polymerized by a multistage emulsion polymn. technique. In the first stage (or a subsequent intermediate stage) a polymer having a glass transition temp. of not higher than -20°C is formed in an amount of 50~97pts.wt. In the final stage (or a preceding intermediate stage) a polymer having a glass transition temp. of not lower than $+20^{\circ}\text{C}$ is formed in an amount of 50~3pts.wt. to produce a multistage polymer emulsion, capable of cold film-forming, contg. particles having an average particle diameter of $0.02\sim 0.1\mu$. Then 100~500pts.wt. said emulsion (calculated as 40wt% concentration) is blended with 1,000pts.wt. aggregate (pref. plastic beads or natural stone exhibiting relatively low water absorption).

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio